

明細書

金属酸化物被膜の成膜方法および蒸着装置

技術分野

本発明は、基材表面にCVD（化学蒸着）法によって、光触媒作用を示す、酸化チタン被膜のような金属酸化物の被膜を形成する方法と、この被膜形成に使用するのに適した蒸着装置とに関する。

背景技術

酸化チタンが示す光触媒作用は、防臭、抗菌、防汚などのさまざまな環境浄化に有効であることが注目され、実用化が進んでいる。酸化チタンの光触媒作用を発揮させるため、各種の基材に酸化チタン光触媒の被膜を形成した酸化チタン光触媒複合材が開発されている。

光触媒用の酸化チタン被膜の実用的な成膜方法は、塗布法とCVD法とに大別される。CVD法は、薄膜で十分に高い光触媒活性を基材に付与することができ、寿命の長い光触媒機能部材を形成することができる。

代表的なCVD法による酸化チタン被膜の成膜では、基材表面で四塩化チタン ($TiCl_4$) の蒸気を水蒸気と反応させて加水分解し、基材上に酸化チタン前駆体の被膜を形成する。次に基材を焼成して、被膜を構成する酸化チタン前駆体を酸化チタンに変換させる。原料として、 $TiCl_4$ の代わりにチタンアルコキシド等の他の加水分解性チタン化合物も使用できるが、工業的には、安価で沸点の低い $TiCl_4$ の使用が有利である。

$TiCl_4$ を原料とするCVD法による酸化チタン光触媒被膜の成膜に関して、特開2000-262904号公報および特開2000-266902号公報には、焼成時の基材加熱温度を500~900℃とする方法が開示されている。 $TiCl_4$ の加水分解に必要な H_2O は、大気に含まれる水蒸気から供給される。即ち、 H_2O の供給は周囲雰囲気から、または所望により加湿した大気を蒸着室内に供給することにより行われる。この方法で成膜された酸化チタン被膜は、光触媒活性を有するものの、活性はさほど高くない。この被膜にはさらに、結晶子径が大きいため、平滑面が得られない、密着性が悪く剥がれやすいという難点もある。

上記CVD法では、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気（即ち、それぞれ気相状態の $TiCl_4$ と H_2O ）の反応性が非常に高く、両者が接触した瞬間から加水分解反応が進行する。そのため、 $TiCl_4$ 蒸気が、本来堆積すべき目的の基材に到着する前に、気相中（蒸着室の空間内）で反応が起こって粉体が生成し、 $TiCl_4$ 蒸気が消費されてしまう。その結果、この方法には、基材上での成膜速度が遅い、 $TiCl_4$ 利用率が低い、という問題もある。

CVD法により酸化チタン光触媒複合材を工業生産するには、上記の問題がなく、大面積の基材表面に均一な膜厚の酸化チタン被膜を連続的に安定して成膜できる蒸着方法が求められる。

しかし、従来の蒸着方法では、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気との気相中での反応を効果的に防止することができないため、十分な生産性と $TiCl_4$ 利用率を得ることができず、また酸化チタン被膜の膜厚が不均一になる。さらに、気相中での反応により生成した粉体が蒸着中の基材表面に付着して、製造された製品（酸化チタン光触媒複合材）の外観を低下させるという問題もある。

従って、CVD法による酸化チタン光触媒複合材の工業生産においては、均一成膜が可能で、生産性と $TiCl_4$ 利用率の高い新たな成膜方法とそれに用いる蒸着装置が未だに求められている。

発明の開示

$TiCl_4$ の加水分解を利用したCVD法による酸化チタン被膜の成膜では、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気との反応性が非常に高く、 $TiCl_4$ 蒸気が基材に到着する前に気相中（即ち、蒸着室空間内）で水蒸気と早期に反応してしまうことにより、上述したさまざまな問題が発生している。この早期反応を防止するには、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気との接触を、気相中での加水分解反応が極力起こらないように制御する必要がある。

しかし、従来法では大気中の水蒸気を利用して、周囲雰囲気または大気から水蒸気を供給するのが普通であった。そのため、蒸着室内における水蒸気の濃度分布は一様であるか、変動は少なかった。その結果、蒸着室内に供給された $TiCl_4$ 蒸気は、すぐに周囲に存在する水蒸気と反応てしまい、気相中での加水分解反応を抑制することができなかった。つまり、従来法では、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気との接触をコントロールすることは考慮されていなかった。

本発明者らは、原料の $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気との接触をコントロールすることで気相中で

のTiCl₄ とH₂O との反応の進行を抑制するという新たな着眼点から上記CVD成膜を検討した。その結果、TiCl₄ 蒸気と水蒸気の両方をノズルから噴射することによって、これらの接触と混合の時点をコントロールすることができ、それによって可能となった、上記2種類の蒸気の混合から混合蒸気の基材への接触までの経過時間を適正範囲内に制御することによって、気相中でTiCl₄ とH₂O との反応が進行するのを著しく抑制して、上述した問題を解消できることが判明した。

具体的には、TiCl₄ 蒸気を水蒸気との混合から3秒以内、好ましくは1秒以内に基材と接触させると、基材表面以外の場所で加水分解反応が起こることが抑制される。それにより、成膜速度やTiCl₄ の利用率の著しい改善が達成されると共に、膜厚が均一で外観が良好な酸化チタン被膜を成膜できる。

その理由は完全には解明されていないが、上記のように2種類の蒸気の衝突による接触・混合から基材到達までの時間を制限することにより、マクロ的には混合していても、ミクロ的には完全に混合されていない状態で（従って、TiCl₄ とH₂O との反応が抑えられた状態で）基材表面に到達するためではないかと考えられる。また、TiCl₄ 蒸気が基材と接触する確率が高いことが、成膜速度の向上に寄与していることも考えられる。

なお、上記効果が得られるのはTiCl₄ とH₂O との反応による蒸着に限られない。TiCl₄ の代わりに、他の金属塩化物、またはアルコキシド等の塩化物以外の他の加水分解性金属化合物を使用した場合にも、程度は異なるものの、蒸着原料（金属化合物）の利用率向上や被膜の均一性および外観の向上という効果が得られる。

第1の側面から、本発明は、加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を基材に接触させて基材表面に金属酸化物前駆体の被膜を形成する蒸着工程と、この基材を次に酸化性雰囲気中で加熱して前記前駆体を金属酸化物に転化させる焼成工程とを含む、金属酸化物被膜の成膜方法であって、蒸着工程において、使用する加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を予め混合し、混合蒸気を混合から3秒以内に基材と接触させることを特徴とする金属酸化物被膜の成膜方法である。以下、この成膜方法に関する発明を第1発明と言う。

上記の成膜方法を工業的に実施する場合、基材を連続的に移動させながら蒸着工程と焼成工程を順に受けさせる連続式作業とすることが、生産性の点で有利である。本発明の方法では、連続的に移動する基材に対して加水分解金属化合物の蒸気と水蒸気とを噴射することにより、蒸着工程を行うことが好ましい。その場合、加水分解性金属化合物の蒸気の噴射流と水蒸気の噴射流とを、基材に到着する前に交差させることにより、前記混合を行

うことができる。その際、加水分解性金属化合物の蒸気を基材進行方向に対して逆向きに多孔式ノズルから噴射し、水蒸気はスリット式ノズルから噴射することが好ましい。

第1発明において、蒸着原料の加水分解性金属化合物は、好ましくは金属塩化物（例、 $TiCl_4$ ）であるが、金属アルコキシド（例、テトラアルコキシチタン）も使用することができる。金属種もTiに限定されるものではなく、Si、Sn、Zr、Zn、Sb、In、W、Taなどの各種の金属の酸化物被膜の成膜に第1発明を適用することができる。酸化物被膜は2種以上の金属を含有していてもよい。

第1発明の方法により成膜できる金属酸化物の例としては、光触媒作用を示すものとして、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化タンクステンなどがある。周知のように、光触媒活性を高めるか、または変化させるために、微量のドープ元素を含有させることができる。光触媒以外の金属酸化物の例として、これらに限られないが、透明導電膜として有用なITO（錫含有酸化インジウム）およびアンチモン含有酸化錫、絶縁膜となる酸化ケイ素などが挙げられる。なお、光触媒作用を示す金属酸化物の一部は、光触媒以外の用途にも使用可能である。例えば、酸化亜鉛は、紫外線吸収剤や導電膜としても利用可能である。

ITOのように2種以上の金属の酸化物の被膜を成膜する場合、加水分解性金属化合物の蒸気は2種以上の金属の加水分解性金属化合物を含有する。金属酸化物被膜にドープ元素を含有させる場合も同様である。

別の側面からは、本発明は、連続的に移動する基材の表面に2種類の蒸気の反応により生ずる被膜を形成するための蒸着装置であって、多孔式ノズルとスリット式ノズルとを備え、これらのノズルが、それらからの噴射流が互いに交差する向きに配置されていることを特徴とする蒸着装置である。以下、この蒸着装置に関する発明を第2発明と言う。

第2発明に係る蒸着装置は、第1発明に係る金属酸化物被膜の成膜方法以外にも、2種類の蒸気間の反応により生成する他の各種材料のCVD法による成膜に広く利用することができる。この装置は、特に原料蒸気間の反応性が高いことために問題を生じている場合に有効である。第1発明に関して上述した金属酸化物以外の被膜の例としては、塩化ガリウムまたはトリメチルガリウムとアンモニアとの反応による窒化ガリウム（青色発光ダイオード）、アルシンとトリメチルガリウムとの反応によるヒ化ガリウム（化合物半導体）、モノシリランとプロパンとの反応による炭化ケイ素（化合物半導体その他）などが挙げられる。

図面の簡単な説明

図1は、第2発明に係る蒸着装置の1例を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下では、 $TiCl_4$ 蒸気と H_2O 蒸気との反応による酸化チタン被膜の成膜、即ち、第1発明における加水分解性金属化合物が $TiCl_4$ である場合を例にとって、第1発明と第2発明を詳しく説明する。但し、上述したように、第1発明では他の加水分解性金属化合物を使用することができ、第2発明では、2種類の蒸気は、反応して被膜が形成できれば特に制限されるものではない。

第1発明は、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気（即ち、それぞれ気相状態の $TiCl_4$ と H_2O ）を基材に接触させて基材表面に酸化チタン前駆体膜を形成する蒸着工程と、この基材を次に酸化性雰囲気中で加熱して基材表面に酸化チタン光触媒の被膜を形成する焼成工程とを含む、酸化チタン光触媒複合材の製造方法に関する。第1発明によれば、蒸着工程に用いる $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気を予め混合し、混合蒸気を混合から3秒以内、好ましくは1秒以内に基材と接触させる。

この事前の混合を行う手段は特に制限されないが、混合から基材の接触までの時間が3秒以内であるため、実際には、蒸着室内で2種類の蒸気を混合するのが現実的である。その混合蒸気を混合から3秒以内に基材に接触させるには、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気をいずれもノズルから基材に向かって噴射し、2つの蒸気噴射流を、基材に到達するまでに互いに交差させることによって混合を行えばよい。

基材を一方向に連続的に移動させて蒸着室を通過させることにより、基材に連続的に蒸着を施すことができる。即ち、基材を連続的に移動させながら、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気を、2つの噴射流が互いに交差するよう基材に向かって噴射することにより、混合蒸気を混合から3秒以内、好ましくは1秒以内に基材と接触させるという第1発明の条件を満たしつつ、連続操業による成膜を実施することができる。この方法は作業効率がよく、工業的な酸化チタン光触媒複合材の製造に適している。

混合ガスの混合から基材接触までの時間は、例えば、次の方法で測定できる。まず、蒸着室の内部に（あるいは適当な観察窓を通して）噴射流が観察できるようにビデオカメラを設置する。先に、水蒸気噴射流を形成しておき、この噴射流に交差するように $TiCl_4$ 蒸気の噴射流を噴射させる。 $TiCl_4$ 蒸気の噴射開始直後にその噴射流が交差部（混合点）か

ら基材に到達する時間を、録画映像から求めることができる。高速度撮影が可能なビデオカメラであれば、この到達時間を精度良く測定できる。TiCl₄蒸気の噴射開始時の測定が困難であれば、停止時にも測定を行うことが可能である。あるいは、噴射中のTiCl₄蒸気の噴射流の圧力を瞬間に変動させる（圧力にノイズを入れる）ことでも、前記到達時間を測定することができる。

TiCl₄蒸気と水蒸気の混合が起こってから基材に接触するまでの時間が3秒を超えると、混合ガスが基材に到達する前の気相中での反応が著しくなり、粉体が発生する比率が大幅に高まる。発生した粉体は、一部は基材表面に残留するが、大半は噴射流の流れに乗って蒸着室から排気される。こうしてTiCl₄蒸気の大部分が無駄になるため、基材表面での成膜速度が遅くなり、TiCl₄利用率が著しく低下する。粉体の一部は基材表面に付着するが、膜になっていないため剥がれ易く、剥がれた場合と付着したままの場合のいずれも、膜の外観、特に平滑性を悪化させる。

本発明における上述した蒸着工程に使用できる蒸着装置の1例の概要を図1に示す。図1の蒸着装置は、載置した基材1を連続的に一方向に移動させることができるとコンベア等の搬送部材2と、蒸気排気口3を備えた上部壁面部材4とから構成される。上部壁面部材4を貫通して、2つの蒸気噴射ノズル5、6が、互いに交差する噴射流を形成する向きに配置されている。図示例の装置は、より垂直に近い角度で配置した上部ノズル5と、より水平に近い角度で配置した下部ノズル6とを備える。これらのノズルは、いずれも基材の全幅に蒸気を比較的均一に噴射できるもの、例えば、スリット式ノズルまたは多孔式ノズル、であることが好ましい。

上部壁面部材4の両側の端面にはそれぞれ邪魔板7、8が、下部の搬送部材2との間に基材1が通る隙間を残して取付けられている。搬送部材2と上部壁面部材4と両側の邪魔板7、8とで囲まれた空間が蒸着室9である。図示例では、蒸着室9内の空間を小さくするためのガイド10が上部壁面部材4に取付けられている。それにより、ノズル5、6からの噴射流をより効率的に基材と接触させ、かつスムーズに蒸気排気口3へ導くことができる。

図示していないが、この蒸着装置の基材の進行方向前方（下流側）に焼成炉を設け、蒸着装置内で蒸着を受けた基材は、次に焼成炉に進んで焼成を受けるようにする。それにより、酸化チタン光触媒複合材を連続的に製造することができる。

CVD法といった蒸着法では、基材と原料蒸気との接触が均一にならないと、基材へ形

成される蒸着膜の厚みは不均一となる。特に、図示のように、基材を連続的に移動させながら蒸着工程を実施する場合は、原料であるTiCl₄蒸気と水蒸気との混合から混合蒸気の基材への接触までを、基材進行方向に垂直な方向（基材の幅方向、以下では単に幅方向ともいう）に対して均一にすることが求められる。

本発明者らはこの問題を克服するため、基材の幅方向に均一に原料蒸気を噴射する方法について種々のノズルとその組み合わせについて検討した。その結果、TiCl₄蒸気を基材進行方向に対して逆向きに多孔式ノズルから噴射し、水蒸気をTiCl₄蒸気の噴射流と交差する向きにスリット型ノズルから噴射することによって、最も基材の幅方向に均一に成膜が行えることを見いだした。

このように噴射流が互いに交差するように配置した多孔式ノズルとスリット式ノズルとを設けた蒸着装置が本発明の第2発明である。この蒸着装置は多様な材料を原料とするCVD法による成膜に利用することができる。

噴射ノズルが1個だけである場合、スリット式ノズルを幅方向に配置すると、幅方向に均一な噴射状態を得ることができる。しかし、噴射流が互いに交差するように2つの噴射ノズルを配置した場合には、噴射ノズルが2つともスリット式ノズルの組合せでは、蒸気を幅方向に均一に混合することは困難である。即ち、僅かなノズルの幾何学的配置のずれ、スリットの間隙の違い、蒸気噴射量の変動等の要因によって、成膜状態は不均一なものとなり、成膜の安定性も低くなる。

これに対して、スリット式ノズルと多孔式ノズルの組み合わせでは、スリット式ノズルから噴射されるカーテン状の噴射流を、多孔式ノズルの縦列状に並んだノズル孔から噴出する噴射流が突き破る形で2種類の蒸気の混合が起こり、幅方向の成膜状態の均一性がより高くなることが判明した。

2つの噴射ノズルの配置は多様な配置が可能であるが、2つのノズルからの噴射流が基材と接触する前に交差して衝突し、蒸気の混合が起こった後、3秒以内に基材に到達するように配置する。スリット式および多孔式のどちらのノズルを上側としても良いが、多孔式ノズルを上部ノズルとする方が、より均一に成膜を行うことができる。

上部の多孔式ノズルは、基材の進行方向に対して逆向き（後ろ向き）に蒸気を噴射するように傾けて配置することが、基材の移動に伴って拡散する蒸気量が減少する点で好ましい。そして、この上部の多孔式ノズルからTiCl₄蒸気を噴射し、下部のスリット式ノズルから水蒸気を噴射することが好ましい。こうすると、TiCl₄蒸気を噴射する上部ノズルの

方が垂直により近いことから、基材面に対する $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気の噴射流中心線の角度（それぞれ、 θ_M と θ_{H_2O} とする）は $\theta_M > \theta_{H_2O}$ となる。なお、この基材面に対する噴射流中心線の角度とは、基材面に対するノズル軸線方向の角度に等しい。

$TiCl_4$ 蒸気を噴射する上部の多孔式ノズルの基材に対する角度（即ち、 $TiCl_4$ 蒸気の噴射流中心線の角度、上記 θ_M 、図1では θ_1 と表示）は、 $30^\circ \leq \theta_M \leq 80^\circ$ とすることが好ましい。 θ_M を 30° 以上とするのは、 $TiCl_4$ を基材面に対してより高角度で噴射する方が、基材接触までの距離が短くなつて、蒸気の拡散が少なく、より高い成膜速度が得られるためである。 $\theta_M \leq 80^\circ$ とするのは、噴射角度が 90° に近づくと、気相中で発生する粉末の基材に付着する量が大幅に増加するためである。 θ_M はより好ましくは $45\sim75^\circ$ である。 θ_{H_2O} （図1では θ_2 と表示）は、 θ_M より小さければよいが、好ましくは $10\sim40^\circ$ である。

ノズルから噴出される蒸気流速に関しては、上部ノズルの蒸気流速>下部ノズルの蒸気流速（従つて、上の例では $TiCl_4$ 蒸気流速>水蒸気流速）とすることが望ましい。上部ノズルの蒸気流速<下部ノズルの蒸気流速であると、上部ノズルから噴射される蒸気流が下部ノズルから噴射される蒸気流に負けてしまい、上部ノズルから噴射される蒸気が基材に接触する確率が低下し、基材への成膜速度が低下する。

多孔式ノズルから $TiCl_4$ 蒸気を噴射する場合、ノズル間ピッチは $3\sim10\text{ mm}$ とすることが好ましい。多孔式ノズルのピッチが広すぎると、このノズルから噴射される $TiCl_4$ 蒸気噴射流がスリット式ノズルから噴射される水蒸気の一様な噴射流と混合しない部分が生じ、ピッチが狭すぎると上方からの $TiCl_4$ 蒸気噴射流が横方向に均質に（スリット噴射流に近い状態）になってしまい、「スリット式と多孔式の組合わせ」による適度な混合が得にくくなる。

$TiCl_4$ 蒸気と水蒸気を用いた酸化チタン被膜の蒸着において、気相中の核生成による粉体生成をゼロにすることは困難である。しかし、気相中で発生した粉体の基材への再付着を防止するために、図1に示すように、蒸着室9の蒸気噴射方向の先端付近に蒸気排気口3を設け、強制的に反応蒸気を吸引する機構を設置することや、蒸気噴射ノズルおよび排気口の外側に反応蒸気の拡散を防止する邪魔板7、8を設置することによって、粉体の基材への付着を大幅に減少することが可能である。

さらに、原料蒸気の利用効率を高めるために、蒸着室9の蒸気通過断面積を小さくするガイド10を設置し、反応蒸気と基材の接触効率を高めることで、より効率良く蒸着を行う

ことができる。

図示するような2個の蒸気噴射ノズルと排気口からなるセットを、基材の進行方向に直列に2セット以上配置して蒸着を行うことで、基材の進行速度を増加させ、生産速度を向上させることも可能である。その場合、邪魔板は、全セットを並べた両端の2箇所だけに設けてもよく、各セットの両端にそれぞれ設けてよい。

蒸着原料であるTiCl₄、蒸気および水蒸気は、いずれもその蒸気を適当な気体で希釈した希釈蒸気の状態で蒸着に供給することが、成膜速度やTiCl₄の利用率の点で好ましい。希釈蒸気中の原料蒸気濃度が高すぎると、気相中での反応の割合が増加し、原料TiCl₄の使用効率が低下し、基材への成膜速度が低下する。蒸着に供給する希釈蒸気中のTiCl₄およびH₂Oの濃度は、各々0.1～10%の範囲が好ましい。希釈用の気体として、乾燥空気や不活性ガス（例、窒素、アルゴン）が使用できる。

供給するTiCl₄蒸気と水蒸気の比率は、H₂O/TiCl₄のモル比が0.05～4となるようにすることが好ましい。このモル比が0.05未満では、TiCl₄の割合が少なすぎて、成膜速度が低下する。このモル比が4より大きくなると、気相中での粉体生成にTiCl₄が消費される割合が増加し、TiCl₄の利用率が低下する上に、基材への粉体付着量が増加し、製品の外観を損ねる結果となる。上記モル比は、より効率的な成膜を可能にするため0.1～3の範囲とすることがより好ましい。

蒸着原料がTiCl₄である場合の蒸着工程における基材温度は150～250℃の範囲が好ましい。基材温度が150℃より低いと、均一膜が形成されず、粉体状の蒸着形態となり、膜と基材との密着性が低下する。一方、250℃を越えると、蒸着される酸化チタン被膜を形成する結晶粒子の粗大化が進行し、光触媒活性が低下してくると共に、基材との密着性の低下もみられる。この基材温度は、TiCl₄とH₂Oとの混合蒸気が基材と接触する時点の温度であり、蒸着室内の全体、特に上流側で、この基材温度が維持される必要性は必ずしもない。基材温度は適当な1または2以上の手段により調節すればよい。例えば、蒸着工程の前に適当な加熱手段で基材を予熱する、基材を搬送する部材に加熱手段を設ける、および／または蒸着室の温度で基材を加熱することができる。蒸着室の温度は、TiCl₄蒸気と水蒸気が凝縮しないような温度とする。

酸化チタンとSiO₂、SnO₂および／またはZrO₂との複合膜を製造する場合は、供給するTiCl₄蒸気またはその希釈蒸気中に、Si、Snおよび／またはZrのハロゲン化物の蒸気を混入させてから、水蒸気と混合すればよい。それにより、より均一に混合された酸化チタン

との複合膜を得ることが可能となる。また、異種遷移金属のドーピングを行う場合も同様に、供給するTiCl₄蒸気またはその希釈蒸気中に、遷移金属ハロゲン化物または遷移金属オキシハロゲン化物を混入してから、水蒸気と混合することによって、原子レベルで均一にドーピングされた酸化チタン被膜を得ることができる。

蒸着工程の後、蒸着により酸化チタン前駆体膜が表面に形成された基材を焼成工程で加熱し、酸化チタン前駆体を少なくとも部分的に結晶質の酸化チタンに変換して、表面に酸化チタン被膜を有する酸化チタン光触媒複合材を得る。焼成工程での加熱温度は、光触媒活性の高いアナターゼ型の酸化チタン結晶が生成するように、300～600 °Cとすることが好ましく、より好ましくは400～500 °Cである。600 °Cより高温で焼成すると、得られる酸化チタンの結晶型にルチル相が現れ、触媒活性が低下してくる。300 °C以下では結晶化が不十分で、高い触媒活性を得ることができない。焼成雰囲気は特に制限されないが、大気雰囲気で十分である。

蒸着原料がTiCl₄以外である場合、蒸着条件は適宜変更すればよい。また、被膜が酸化チタン以外である場合には、焼成条件も最適の性能を持つ酸化物被膜が形成されるように適宜変更しうる。

基材の材質は、焼成に耐えることができれば特に制限されない。本発明の方法は気相蒸着を利用するため、種々の形態の基材に均一に蒸着を行うことが可能である。例えば、板状のガラス、セラミックス、金属、およびガラスクロス、ガラスフィルターなどの繊維状、多孔質セラミックス、球状、小石、破砕片等の異形状の基材に対しても均一に蒸着を行うことが可能である。酸化チタン被膜の膜厚は特に制限されないが、十分な光触媒活性を示すには30 nm以上であることが好ましく、300～1000 nmの範囲内とするのが普通である。被膜の用途が光触媒以外である場合、金属酸化物被膜の厚みも用途に応じて適宜選択しうる。

実施例

(実施例1)

横向きに配置した石英管の内部に、基材となる石英板を水平面に対して20°の角度をなす向きに配置し、石英管の一方の端部から蒸着原料であるTiCl₄蒸気と水蒸気を単オリフィスのノズルから吹き込み、他端から排気することにより、蒸着試験を行った。

TiCl₄蒸気はアルゴンで、水蒸気は乾燥空気でそれぞれ希釈し、いずれも3%濃度の希

釀蒸気の状態で吹込みに使用した。蒸気吹込み前の管内雰囲気はアルゴンであった。基板温度は、管内を外部ヒーターにより180 °Cに加熱することにより180 °Cとした。TiCl₄蒸気または水蒸気の凝縮を防ぐために、各希釀蒸気は、石英管入口までの配管を60°Cに加熱することにより加熱した。2個のノズルは、それらからの噴射流が石英管内で互いに交差するよう傾けて配置し、H₂O/TiCl₄ のモル比=0.5 となるようにノズルからの蒸気吹込み量を調整した。

本例では、石英管内で基板の位置を変更して、TiCl₄ 蒸気と水蒸気との混合から基板接觸までの時間を変化させた。この時間を、蒸気の吹込み開始時に、外部から石英管を高速度撮影が可能なビデオカメラで撮影することにより測定した。蒸着処理は蒸気の吹込み開始から3分間続けた。

その後、石英管から基材の石英板を取り出し、大気雰囲気の加熱炉で500 °Cに60分間加熱して焼成して、基材表面にアナターゼ型結晶質の酸化チタン被膜を形成した。

形成された酸化チタン被膜の膜厚を、被膜の一部を強制的に剥離し、生じた基材表面との段差を表面粗さ計により測定することによって求めた。この膜厚を蒸着時間で除して、成膜速度を算出した。また、この酸化チタン被膜の膜厚から膜中のTi原子のモル量を求め、この膜中Tiモル量の供給したTiCl₄ 蒸気のモル量に対する比率としてTiCl₄ 利用率を算出した。これらの結果を表1にまとめて示す。

表 1

混合から基材接觸までの時間 [sec]	成膜速度 [nm/min]	TiCl ₄ 利用率 [%]
0.5	200	12
0.8	125	8
1	100	6
2	50	3
3	30	2
5	10	0.6
10	7	0.4

表1の結果から、TiCl₄ 蒸気と水蒸気との混合から基板接觸までの時間が3秒を超えると、成膜速度とTiCl₄ 利用率が著しく低下することがわかる。この時間が1秒以下であると、成膜速度とTiCl₄ 利用率が非常に高くなる。

(実施例 2)

次の点を除いて実施例 1 に従って蒸着と焼成を行った。本例では、石英管内の基材の位置を、 $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気との混合から基板接触までの時間が 2 秒となる位置に固定し、基材温度を 100~500 °C の範囲で変化させた。基材温度は、石英管を外部から電気炉で加熱することによって所定の温度にコントロールした。実施例 1 と同様の目的で、石英管入口までの各希釀蒸気の配管を 60°C 以上に加熱した。

形成された酸化チタン被膜の光触媒活性を、次に述べるアルデヒド分解試験により評価した。また、酸化チタン被膜の密着性をテープ剥離試験により試験し、○：剥離なし、×：剥離あり、として評価した。これらの試験結果を基材温度と共に表 2 に示す。

アルデヒド分解試験（光触媒活性の測定）

40 mm 角の正方形の基材を石英製の反応セルに入れ、反応セルを閉鎖循環ラインに接続し（合計内体積約 3.0 L）した。酸素を 20 vol% 含む窒素ガスでアセトアルデヒドを希釀したガス（アセトアルデヒド濃度：250 ppm）をライン内に導入した。このガスをライン内を循環させながら、水銀ランプからの紫外線を照射した。紫外線照射量は 4 mW/cm² であった。反応の追跡は、アセトアルデヒドが分解して生成する二酸化炭素の濃度を、循環ラインに接続した自動ガスクロマトグラフで経時的に測定することにより行った。光触媒活性は二酸化炭素の生成速度から評価した。

表 2

基材加熱温度 [°C]	アルデヒド分解速度 [ppm/min]	密着性
100	1.75	×
150	1.80	○
200	1.95	○
250	1.10	○
300	0.25	○
350	0.23	×
400	0.21	×
500	0.18	×

表 2 の結果が示すように、基材温度が 150~250 °C の範囲であると、アルデヒド分解速度（光触媒活性）が高く、酸化チタン被膜の密着性にも優れていた。基材温度が低すぎる

と密着性が低下した。密着性は基材温度が350 °C 程度まで得られるが、基材温度が250 °C を超えると光触媒活性が低下した。

(実施例 3)

次の点を除いて、実施例 2 と同様に蒸着と焼成を行った。本例では、基材温度は実施例 1 と同様に180 °C であり、石英管に吹き込む TiCl_4 蒸気と水蒸気との比率 ($\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比) を変化させた。

形成された酸化チタン被膜の成膜速度および光触媒活性をそれぞれ実施例 1 および 2 に記載したようにして測定した結果を表 3 に示す。

表 3

$\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比	アルデヒド分解速度 [ppm/min]	成膜速度 [nm/min]
0.1	0.79	50
0.5	1.95	200
1	1.56	150
2	1	130
3	0.85	110
5	0.79	75
10	0.83	50

表 3 からわかるように、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比が 5 より大きくなると成膜速度が低下した。成膜速度と光触媒活性の点からは、このモル比が 3 以下であることが好ましく、特にモル比 0.5 前後で成膜速度と光触媒活性のいずれも最高となった。

(実施例 4)

次の点を除いて実施例 2 と同様に蒸着と焼成を行った。本例では、基材温度は実施例 1 と同様に180 °C であり、石英管に吹き込む TiCl_4 希釀蒸気の TiCl_4 濃度を0.05~20%の範囲内で変化させた。希釀水蒸気の水蒸気濃度は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比が0.5 となるように調節した。

形成された酸化チタン被膜の成膜速度および TiCl_4 利用率を実施例 1 に記載したように

して測定した結果を表4に示す。

表4

TiCl ₄ 濃度 [%]	成膜速度 [nm/min]	TiCl ₄ 利用率 [%]
0.05	40	6
0.1	100	7
1	140	8
2	220	12
5	120	7
10	140	4
20	130	2

表4に示すように、TiCl₄濃度が0.1~10%の範囲内で、成膜速度とTiCl₄利用率が良好となった。TiCl₄濃度が低すぎると成膜速度が低下し、高すぎるとTiCl₄利用率が低下した。

(実施例5)

図1に示した、上部および下部の2つの蒸気噴出ノズル5, 6を備えた蒸着装置を用いて、幅210 mm、長さ300 mの基材1を連続的に1方向に移動させながら基材の連続蒸着を行った。使用した基材はガラスクロスであり、基材の移動速度（送り速度）は15 cm/minであった。基材は予熱して、蒸気接触時の基材温度が180 °Cとなるようにした。

上部ノズル5からはTiCl₄蒸気を、下部ノズル6からは水蒸気を噴射した。どちらの蒸気も、TiCl₄またはH₂O濃度が2%となるように、TiCl₄蒸気はアルゴンで、水蒸気は乾燥空気で希釈した希釈蒸気であった。蒸気噴射量は、H₂O/TiCl₄モル比が0.5となるように調整した。各蒸気の噴射流量は全試験において同一であった。噴射ノズルおよび蒸着室内の温度は180 °Cであった。

上下の噴射ノズル5, 6には、多孔式ノズルとスリット式ノズルをさまざまな組合せで使用し、上部および下部ノズルにおけるノズル軸線の基材進行方向に対する角度（それぞれ図1のθ₁およびθ₂）も変化させた。ただし、θ=90°である場合を除いて、各ノズルの傾きは基材の進行方向に対して逆向きに蒸気を噴射する向き（即ち、θ₁とθ₂はいず

れも90°以下)であり、かつノズルからの2つの噴射流が互いに交差するようにした。TiCl₄蒸気と水蒸気の混合から基材接触までの時間は、いずれも1秒以下であった。

蒸着室を出た基材は、加熱炉を通過させて400℃で60分間加熱し、焼成を行った。得られた酸化チタン光触媒複合材は、ガラスクロスの各ガラス繊維に酸化チタン被膜を有していた。

酸化チタン被膜の幅方向の成膜の均一性を評価するため、同じ幅の鏡面チタン板を基材として用いて、同じ条件で成膜を実施した。鏡面チタン板上に形成された酸化チタン被膜の厚みにより干渉色が変化することを利用して、被膜の幅方向の均一性を目視により、次のように評価した：

◎：均一性に優れる（干渉色が一様）、

○：ほぼ均一、

△：やや不均一、

×：非常に不均一。

粉体の付着の大小も、同様に鏡面チタン板上のサンプルの目視観察により評価した。

光触媒活性は、ガラスクロス基材のサンプルを用いて、実施例2と同様のアルデヒド分解試験により評価した。使用した試験片は40mm角に切断した正方形試験片であった。

以上の試験結果を、上下のノズルの種類および多孔式ノズルのノズル間ピッチおよび配置角度(θ_1 と θ_2)と共に、表5にまとめて示す。

比較のため、従来法に準じて、水蒸気をノズルから噴射するのではなく、蒸着室内の雰囲気に供給して蒸着を行った（試験No.13）。その結果も併せて表5に示す。

表 5

試験 No.	上下のノズル形式) * (上段: TiCl ₄) (下段: H ₂ O)	幅方向の 均一性	アルデヒド 分解速度 [ppm/min]	粉体 付着
1	多孔式 (P5) θ ₁ :65° スリット式 θ ₂ :20°	◎	4.2	小
2	多孔式 (P5) θ ₁ :65° 多孔式 (P5) θ ₂ :20°	△	3.8	小
3	スリット式 θ ₁ :65° スリット式 θ ₂ :20°	×	2.5	小
4	スリット式 θ ₁ :65° 多孔式 (P5) θ ₂ :20°	○	3	小
5	多孔式 (P5) θ ₁ :90° スリット式 θ ₂ :20°	◎	4.5	大
6	多孔式 (P5) θ ₁ :80° スリット式 θ ₂ :20°	◎	4.7	小
7	多孔式 (P5) θ ₁ :60° スリット式 θ ₂ :20°	◎	4	小
8	多孔式 (P5) θ ₁ :30° スリット式 θ ₂ :20°	◎	3	小
9	多孔式 (P5) θ ₁ :20° スリット式 θ ₂ :10°	○	2	小
10	多孔式 (P2) θ ₁ :65° スリット式 θ ₂ :20°	△	3.5	小
11	多孔式 (P10) θ ₁ :65° スリット式 θ ₂ :20°	○	4	小
12	多孔式 (P20) θ ₁ :65° スリット式 θ ₂ :20°	×	3.8	小
13	多孔式 (P10) θ ₁ :65° 雰囲気へ供給	×	0.5	小

*多孔式ノズルの例えは「(P5)」のPの次の数値"5"はノズル間のピッチ(mm)を意味する。

表 5 からわかるように、試験No.13 の従来法では、基材の搬送速度やTiCl₄ 蒸気の噴射流量と噴射角度が他の例と同じであるにもかかわらず、幅方向の均一性が悪く、光触媒活性も非常に低かった。その理由は、水蒸気を雰囲気へ供給した場合には、基材表面における

るH₂O/TiCl₄ モル比が好適な範囲に保たれず、過大または過小となって、均質な成膜が阻害されるためであると考えられる。

これに対し、第1発明に従って、TiCl₄ 蒸気と水蒸気の両方を噴射ノズルから噴射することによって、H₂O/TiCl₄ モル比0.5 とし、蒸気混合から基材接触までの時間を1秒以下と短くした試験No. 1～12では、試験No. 13 に比べて、光触媒活性が著しく改善された。

さらに、上部ノズル5が多孔式ノズルで、下部ノズル6がスリット式ノズルという好ましい組合せになると、多孔式ノズルのノズル間ピッチが大きすぎるか、小さすぎる場合を除いて、幅方向の成膜均一性も著しく改善された。粉体の付着は、上部の多孔式ノズルの配置角度(θ₁)が90°になると多くなった。この上部ノズルの角度が小さすぎると、幅方向の均一性がやや低下した。

産業上の利用可能性

本発明により、基材を1方向に移動させながら連続的に蒸着を行って酸化チタン被膜を成膜する工業化に適した方法によって、基材の幅方向において均一で、かつ光触媒活性が高く、粉体付着が少なく外観の良好な酸化チタン被膜を、良好なTiCl₄ 利用率と高い成膜速度で成膜することが可能となる。それにより、高性能の酸化チタン光触媒複合材を低コストで連続量産することできる。

本発明の成膜方法は酸化チタン以外の他の金属酸化物の成膜にも応用でき、さらに本発明の蒸着装置は、2種類の蒸気の反応により生成する金属酸化物以外の他の材料の成膜にも応用できる。それにより、均一性と密着性の良好な金属酸化物被膜を良好な原料利用率で成膜することが可能となる。即ち、本発明は、光触媒に限らず、各種の薄膜利用技術に広く応用できる。

請求の範囲

1. 加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を基材に接触させて基材表面に金属酸化物前駆体の被膜を形成する蒸着工程と、この基材を次に酸化性雰囲気中で加熱して前記前駆体を金属酸化物に転化させる焼成工程とを含む、金属酸化物被膜の成膜方法であって、

蒸着工程において、使用する加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を予め混合し、混合蒸気を混合から3秒以内に基材と接触させることを特徴とする、金属酸化物被膜の成膜方法。

2. 蒸着工程が、連続的に移動する基材に対して加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を噴射することによって行われ、加水分解性金属化合物の蒸気の噴射流と水蒸気の噴射流とが基材に到着する前に交差させることにより前記混合を行う請求項1に記載の方法。

3. 加水分解性金属化合物の蒸気を基材進行方向に対して逆向きに多孔式ノズルから噴射し、水蒸気をスリット式ノズルから噴射する請求項2記載の方法。

4. 基材面に対する加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気の各噴射流中心線の角度（それぞれ、 θ_M と θ_{H_2O} とする）が、 $30^\circ \leq \theta_M \leq 80^\circ$ 、かつ $\theta_M > \theta_{H_2O}$ を満たし、加水分解性金属化合物の蒸気流速>水蒸気流速である請求項2に記載の方法。

5. 加水分解性金属化合物が金属塩化物である請求項1～4のいずれかに記載の方法。

6. 金属塩化物が少なくとも主成分として $TiCl_4$ を含み、蒸着工程における基材温度が150～250℃であり、焼成工程における加熱温度が300～600℃である請求項5に記載の方法。

7. 蒸着工程に供給する $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気の比率が $H_2O/TiCl_4$ モル比=0.05～4となる割合である請求項6に記載の方法。

8. 金属酸化物被膜が光触媒として機能するものである請求項1に記載の方法。

9. 連続的に移動する基材の表面に2種類の蒸気の反応により生ずる被膜を形成するための蒸着装置であって、多孔式ノズルとスリット式ノズルとを備え、これらのノズルが、それらからの噴射流が互いに交差する向きに配置されていることを特徴とする蒸着装置。

10. 多孔式ノズルが基材の進行方向に対して逆向きに蒸気を噴射するように配置されている請求項9に記載の蒸着装置。

11. 多孔式ノズルのノズル間ピッチが3～10 mmである請求項9または10に記載の蒸着装置。

12. 2種類の蒸気が加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気であり、加水分解性金属化合物の蒸気が多孔式ノズルから、水蒸気がスリット式ノズルから噴射される請求項9または10に記載の蒸着装置。

13. 多孔式ノズルの中心軸と基材面との角度 θ_1 が30～80°の範囲内であり、スリット式ノズルの中心軸と基材面との角度 θ_2 は θ_1 より小さい請求項12に記載の蒸着装置。

14. θ_1 が45～75°の範囲内であり、 θ_2 が10～40°の範囲内である、請求項13に記載の蒸着装置。

15. 加水分解性金属化合物が金属塩化物である請求項12に記載の蒸着装置。

16. 金属塩化物が少なくとも主成分としてTiCl₄を含む請求項15に記載の蒸着装置。

1/1

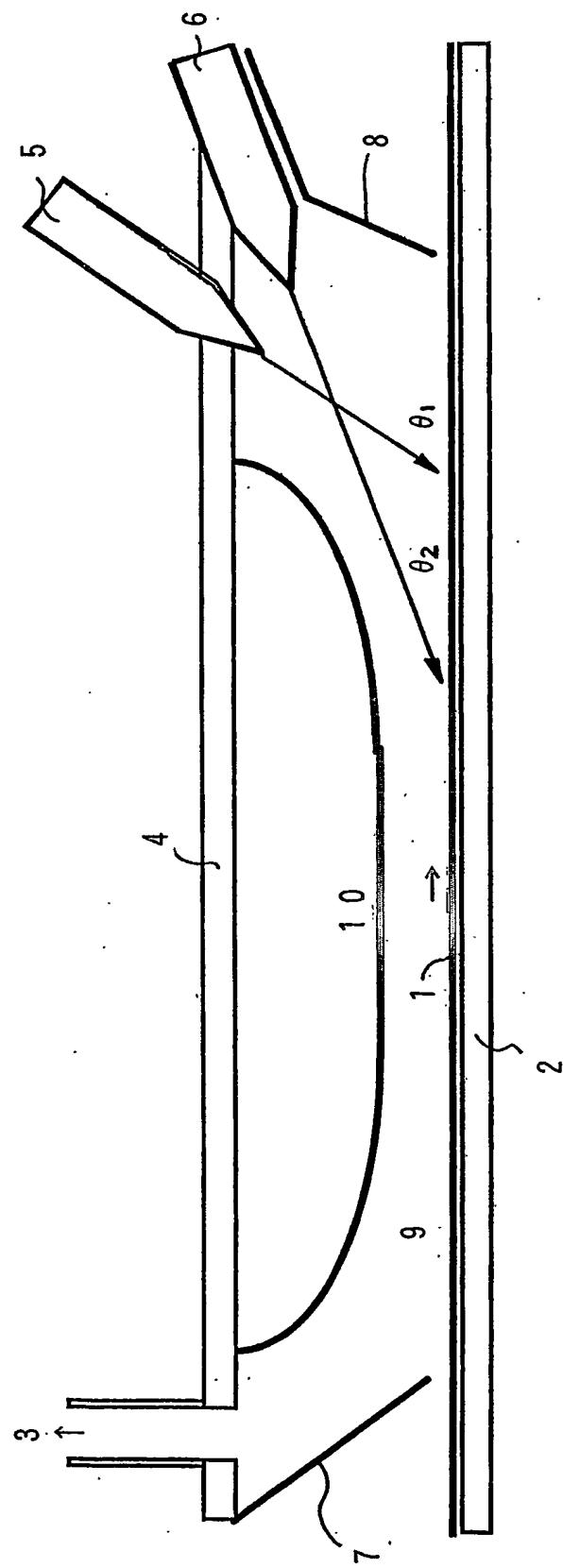


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1' C23C16/40, C23C16/455, B01J35/02, C01G23/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1' C23C16/00-16/56, C03C5/00-23/00, B01J35/02, C01G23/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No:
A	JP 2000-266902 A (Inax Corp.), 29. September, 2000 (29.09.00), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 61-50892 B2 (BFG Glassgroup), 06 November, 1986 (06.11.86), Full text & DE 2929092 A & GB 2026454 A & BE 877465 A & NL 7905581 A & SE 7906223 A & DK 7903057 A & FR 2456077 A & US 4293326 A & CA 1138725 A & IT 1120990 B	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2004 (04.10.04)Date of mailing of the international search report
19 October, 2004 (19.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-64050 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 7-3463 A (Glaverbel), 06 January, 1995 (06.01.95), Full text & GB 2274115 A & DE 4400208 A1 & DE 4400209 A1 & FR 2700325 A1 & FR 2700326 A1 & NL 9400041 A & NL 9400042 A & SE 9400037 A & SE 9400038 A & CA 2113028 A & CA 2113029 A & LU 88451 A & LU 88450 A & JP 7-2548 A & CZ 9400016 A3 & CZ 9400017 A & US 5522911 A & BE 1008559 A3 & BE 1008560 A3 & CH 687203 A5 & CH 687204 A5 & US 5709726 A & ES 2111418 A1 & ES 2112093 A1 & AT 9400014 A & AU 9400013 A & US 6112554 A	1-16
A	JP 7-110994 B2 (Elf Atochem North America, Inc.), 29 November, 1995 (29.11.95), Full text & WO 8900549 A & AU 8819344 A & ES 2009963 A & CN 1030946 A & FI 9000082 A & EP 370027 A & US 4928627 A	1-16
A	JP 5-195230 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 4-80371 A (Canon Inc.), 13 March, 1992 (13.03.92), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 9-59777 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Full text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/40, C23C16/455, B01J35/02, C01G23/07

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/00-16/56, C03C5/00-23/00, B01J35/02, C01G23/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-266902 A (株式会社イナックス) 2000.09.29 全文、(ファミリーなし)	1-16
A	JP 61-50892 B2 (ベーエフジエ・グラスグループ) 1986.11.06 全文、 & DE 2929092 A, & GB 2026454 A, & BE 877465 A, & NL 7905581 A, & SE 7906223 A, & DK 7903057 A, & FR 2456077 A, & US 4293326 A, & CA 1138725 A, & IT 1120990 B	1-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.10.2004

国際調査報告の発送日

19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G 9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/009903

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2000-64050 A (旭硝子株式会社) 2000.02.29 全文、(ファミリーなし)	1-16
A	JP 7-3463 A (グラブルベル) 1995.01.06 全文、 & GB 2274115 A, & DE 4400208 A1, & DE 4400209 A1, & FR 2700325 A1, & FR 2700326 A1, & NL 9400041 A, & NL 9400042 A, & SE 9400037 A, & SE 9400038 A, & CA 2113028 A, & CA 2113029 A, & LU 88451 A, & LU 88450 A, & JP 7-2548 A, & CZ 9400016 A3, & CZ 9400017 A, & US 5522911 A, & BE 1008559 A3, & BE 1008560 A3, & CH 687203 A5, & CH 687204 A5, & US 5709726 A, & ES 2111418 A1, & ES 2112093 A1, & AT 9400014 A, & AU 9400013 A, & US 6112554 A	1-16
A	JP 7-110994 B2 (エルフ アクム ノース アメリカ インコーポレイテド) 1995.11.29 全文、 & WO 8900549 A, & AU 8819344 A, & ES 2009963 A, & CN 1030946 A, & FI 9000082 A, & EP 370027 A, & US 4928627 A	1-16
A	JP 5-195230 A (住友電気工業株式会社) 1993.08.03 全文、(ファミリーなし)	1-16
A	JP 4-80371 A (キヤノン株式会社) 1992.03.13 全文、(ファミリーなし)	1-16
A	JP 9-59777 A (積水化学工業株式会社) 1997.03.04 全文、(ファミリーなし)	1-16